

УДК 541.64 : 543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ
МЕЖДУ ПРОЦЕССАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ
И ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА НИТРАЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*B. A. Мальчевский, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель,
М. Г. Фальковский*

Изучение взаимосвязи между процессами механического разрушения и термической деструкции полимеров предпринимается в ряде исследований с целью конкретизации и дальнейшего развития представлений кинетической концепции прочности о термофлуктуационной природе процесса разрушения [1, 2].

Для выяснения физического смысла энергии активации процесса механического разрушения U_0 , фигурирующей в уравнении для долговечности [2] $\tau_0 = \tau_0 \exp [(U_0 - \gamma\sigma) / RT]$, большой интерес представляет, в частности, анализ наблюдаемой корреляции между величиной U_0 и энергией активации процесса термической деструкции E ряда полимеров.

Равенство энергий U_0 и E позволяет полагать, что элементарные акты, лежащие в основе механического разрушения и термического распада полимеров, одинаковы. Можно думать, что в том и другом процессах первичными актами являются термофлуктуационные разрывы химических связей (акты инициирования), вслед за которыми развиваются вторичные радикальные реакции (развитие цепи и обрыв цепи). В этом случае составы летучих продуктов, образующихся вследствие вторичных радикальных реакций, при механической и термической деструкции должны совпадать. В ряде опытов, выполненных с применением масс-спектрометров, это предположение подтвердилось [1].

В свете этих представлений особенно интересно сопоставить кинетику процессов механической и термической деструкции, а также составы выделяющихся летучих продуктов для таких полимеров, в которых элементарные акты обоих процессов заведомо различаются.

К полимерам такого типа следует отнести и нитратцеллюлозу (НЦ). Термораспад НЦ, согласно литературным данным [3], начинается с отрыва боковых групп. При механическом же разрушении НЦ актами инициирования, как и в других полимерах, казалось бы, должны являться акты разрывов химических связей в основной цепи макромолекулы. Это различие элементарных актов процессов механической и термической деструкции НЦ могло бы приводить к различию величин U_0 и E для этого полимера. Однако, как показано в [4], энергия активации E процесса термораспада, определенная методом вакуумных весов, в пределах ошибок опытов совпадает по величине с энергией активации процесса механического разрушения НЦ. Обе эти величины, согласно [4], равны примерно 37—39 ккал/моль.

Обнаруживаемое равенство величин U_0 и E для НЦ, несмотря на неожиданное различие первичных элементарных актов инициирования разрывов химических связей, вызывает необходимость в дополнительных

экспериментах, направленных на выяснение причин корреляции энергий U_0 и E .

Прежде всего необходимо проверить правильность предположения о различии элементарных актов инициирования процессов термо- и механодеструкции НЦ. Для этого на одинаковых образцах НЦ следует сравнить, пользуясь методом масс-спектрометрии, летучие продукты, образующиеся при механическом разрушении и при термическом распаде. Если эти продукты различаются, то это будет свидетельствовать и о различии элементарных актов инициирования интересующих нас процессов.

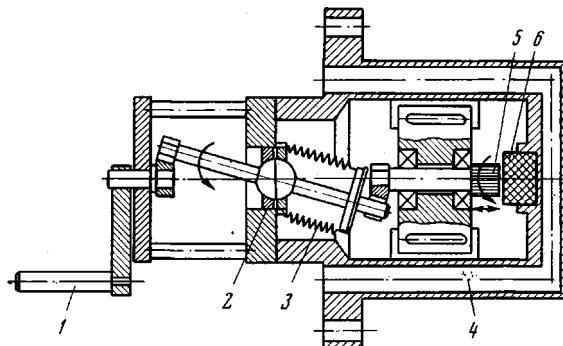


Рис. 1. Схема приставки к масс-спектрометру для разрушения полимеров с помощью вращающейся в вакууме фрезы:

1 — рукоятка для вращения; 2 — устройство, обеспечивающее возвратно-поступательное движение фрезы; 3 — сильфон; 4 — термостат; 5 — фреза; 6 — образец

Методом масс-спектрометрии целесообразно провести более детальное исследование кинетики термодеструкции НЦ, чем это делалось ранее методом вакуумных весов, поскольку этот метод позволяет проследить за кинетикой образования каждого летучего компонента в отдельности [5]. В таких исследованиях можно выяснить, не отличаются ли энергии активации процесса термического разложения НЦ, определенные по выходу отдельных летучих продуктов разложения, от более сложной характеристики — энергии активации процесса, определенной методом вакуумных весов.

Интерес к решению указанных задач сопоставления величин U_0 и E инициировал постановку данной работы. В ходе решения этих задач демонстрируется также целесообразность дальнейшего применения метода масс-спектрометрии для более основательного изучения процессов термо- и механодеструкции НЦ, представляющего, конечно, самостоятельный интерес, не связанный обязательно с проблемами развития кинетической концепции прочности.

Методика эксперимента

Масс-спектры летучих продуктов, образующихся при механическом разрушении и термической деструкции НЦ, исследовали с помощью времепролетного масс-спектрометра [6] по методу, описанному в [5, 7].

Для изучения продуктов механодеструкции образцы из пленок НЦ либо разрывали вблизи от источника ионов масс-спектрометра с помощью рычажной установки [7], либо производили снятие тонкой стружки с образца с помощью фрезы. Вращательное и поступательное движение фрезы в вакууме осуществляли с помощью специального сильфонного устройства (рис. 1).

Исследование продуктов термодеструкции НЦ производили путем нагрева образца в трубчатом деструкторе [8], соединенном с фланцем масс-спектрометра вблизи источника ионов.

Спектр масс продуктов механо- и термодеструкции НЦ регистрировали с экрана осциллографа путем фото- и киносъемки.

Градуировку чувствительности прибора, т. е. определение коэффициента пропорциональности C_{im} между высотой пика h_m и парциальным давлением p_i соот-

ветствующего компонента $p_i = C_{im} h_m$ осуществляли, как и в [5], путем напуска N_2 , полагая, в первом приближении, что изменения коэффициента C_{im} будут пропорциональны изменениям соответствующего коэффициента для N_2 . Чувствительность прибора по потоку оказалась равной $4 \cdot 10^{-10} \text{ г}/\text{мм}\cdot\text{сек}$, разрешающая сила 60 (на уровне 5% высоты пика). Все измерения вели на тех же образцах НЦ, что и в работе [4] (11,9% N).

При обработке масс-спектров продуктов деструкции из высот пиков обрабатываемого спектра вычитали высоты соответствующих пиков остаточных газов. Затем производили расчет относительной высоты пиков спектра в процентах по отношению к максимальному пику, который принимали за 100%.

О составе летучих продуктов делали вывод по виду масс-спектров.

Состав продуктов термического разложения НЦ. Из приведенных на рис. 2 масс-спектров видно, что интенсивности основных пиков соответствуют массовым числам 18, 28, 29, 30, 44 и 46 а.е.м. Высоты соответствующих пиков ниже обозначаются h_{18} , h_{28} , h_{29} , h_{30} , h_{44} и h_{46} .

Пользуясь таблицами масс-спектров индивидуальных веществ [9] и зная чувствительность прибора

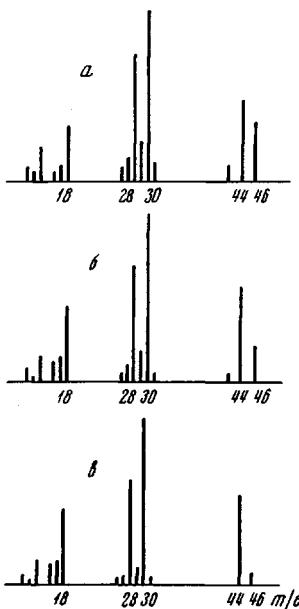


Рис. 2

Рис. 2. Относительные масс-спектры продуктов, образующихся в процессе термораспада НЦ при 120 (a), 140 (b) и 157° (c) (потери образца в весе менее 5%)

Рис. 3. Изменение интенсивностей пиков h_{30} и h_{46} при ступенчатом изменении температуры

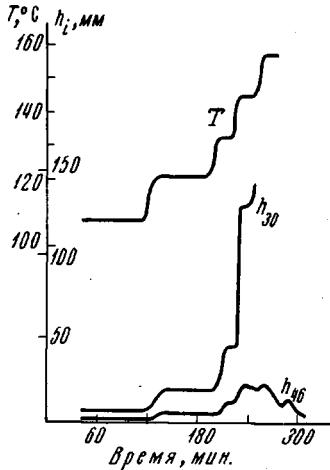


Рис. 3

к каждому из этих веществ, можно по суммарному масс-спектру на рис. 2 судить не только о качественном составе продуктов термического разложения НЦ, но и об относительном количественном содержании каждого компонента в смеси. Качественный анализ приводит к выводу, что продукты термораспада НЦ в вакууме, судя по их масс-спектрам, содержат CO , CO_2 , H_2O , NO , NO_2 и CH_2O , что согласуется с данными других исследователей [10].

На рис. 2 видно, что если относительные высоты главных пиков с массовыми числами 18, 28, 30 и 44 в пределах ошибки опыта остаются неизменными при изменении температуры разложения, то h_{29} и h_{46} заметно уменьшаются с повышением температуры. Этот факт отражает особенности начальной стадии термического разложения НЦ и позволяет судить об элементарном акте инициирования этого процесса, связанном, как предполагается в [3], с отрывом группы NO_2 от молекулы нитратцеллю-

лозы. Идентификация NO_2 по масс-спектру газовой смеси может быть осуществлена по соотношению высот пиков h_{30} и h_{46} . Для NO_2 это отношение должно быть равно $h_{30}/h_{46} \approx 3$. В начале опыта, как можно видеть из рис. 3, соотношение h_{30}/h_{46} действительно равно ~ 3 . Это свидетельствует о наличии в продуктах распада НЦ NO_2 и подтверждает точку зрения [3] о том, что термическое разложение НЦ начинается с распада нитратной связи $\text{RO}-\text{NO}_2$.

Образующиеся алcoxильные радикалы >CO и $\text{>CH}-\text{CH}_2\dot{\text{O}}$ неустойчивы. Последующая их перегруппировка и расщепление C—C-связей между

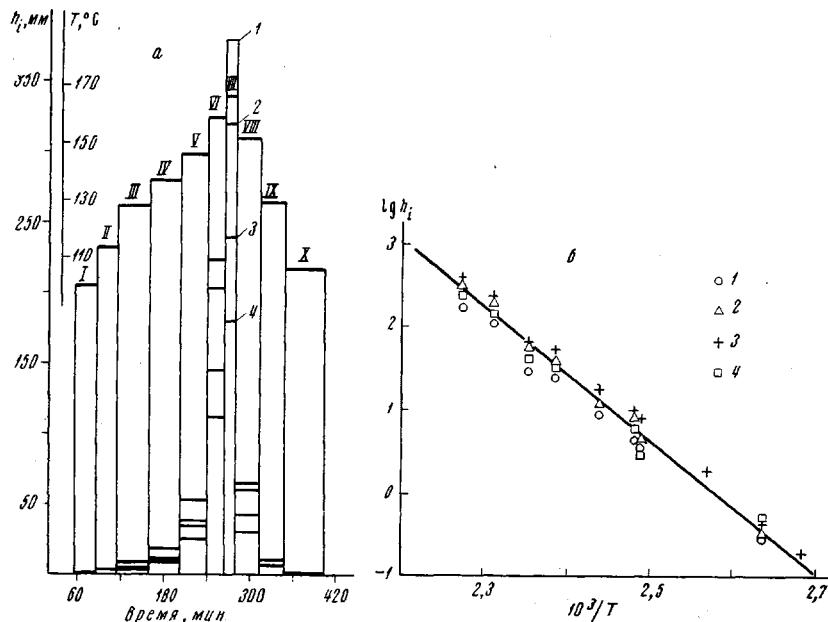
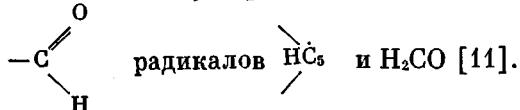


Рис. 4. а — Изменение интенсивностей пиков h_{30} (1), h_{28} (2), h_{44} (3) и h_{18} (4) при ступенчатом изменении температуры (I—X). Указанная нумерация интенсивностей пиков сохраняется на всех температурных ступенях; б — зависимость логарифмов высот пиков h_{18} (1), h_{28} (2), h_{30} (3) и h_{44} (4) от обратной температуры

2—3 и 5—6 углеродными атомами приводят к образованию групп



Накопление групп $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C} \quad \text{H} \end{array}$ и радикалов $\text{>H}\dot{\text{C}}_5$ делает весьма веро-

ятным участие NO_2 в реакциях отрыва атомов водорода и в окислении остатка НЦ [12, 13]. В конечном счете это приводит, с одной стороны, к образованию CO , CO_2 и H_2O , которые идентифицируются по пикам h_{28} , h_{44} и h_{18} , и падению молекулярного веса [14], а с другой стороны, как показывают экспериментальные данные,— к превращению NO_2 в NO .

Таким образом, начало термического разложения НЦ связано с отрывом от молекулы НЦ группы NO_2 и лишь в результате вторичных реакций происходит разрыв C—C-связей в основной цепи молекулы.

Такая схема распада НЦ хорошо согласуется с известными литературными данными [3, 11 и др.].

Кинетика термического разложения НЦ. Определение энергии активации и процесса термического распада НЦ. О скорости термического распада НЦ можно судить по высотам пиков масс-спектров. Определяя зависимость высот пиков от температуры при сравнительно небольшом изменении степени распада, можно оценить энергию активации термического разложения НЦ по каждому из образующихся продуктов.

Нагрев образца НЦ в термодеструкторе осуществляется ступенчатым образом.

Энергию активации начального акта распада НЦ естественно оценивать непосредственно по скорости выхода NO_2 , т. е. по h_{30} и h_{46} . В самом начале опыта, когда степень распада не превышала еще 1,5% и когда отношение h_{30}/h_{46} было равно ~ 3 , она оказалась равной $\sim 38 \text{ ккал/моль}$.

Однако, поскольку диапазон измеряемых скоростей выхода NO_2 сравнительно мал (рис. 3), точность определения E таким способом тоже мала.

Увеличение диапазона измеряемых скоростей приводит и к увеличению степени распада НЦ во время опыта (а, следовательно, и степени превращения NO_2 в NO). При этом, как видно из рис. 3, расчет энергии активации по скорости выхода NO_2 становится уже невозможен. В этом случае расчет энергии начального акта распада НЦ может проводиться по суммарной скорости выделения азота, которая фактически оказывается близкой к скорости выделения NO . Содержанием N_2 и N_2O в продуктах распада НЦ в наших условиях, когда продукты распада непрерывно отводятся, можно пренебречь [14]. Погрешность в определении логарифмов скоростей образования NO_2 по NO мала при степенях распада до 10% (не превышает 0,1 порядка величины).

Энергия активации термического разложения НЦ в работе оценивалась еще и по скоростям образования H_2O , CO и CO_2 . В этих опытах степень распада НЦ не превышала 8%.

Контрольное разложение НЦ при $T = \text{const} = 160^\circ$ показало, что скорости образования каждого из этих продуктов при степенях распада от 0 до $\sim 15\%$ остаются практически неизменными (изменяются не более чем на 10–15%).

Зависимости высот пиков h_{18} , h_{28} , h_{30} и h_{44} от температуры приведены на рис. 4, а.

На рис. 4, б приведены данные о зависимости логарифма высоты пика h_{30} от обратной температуры, там же нанесены аналогичные зависимости для пиков h_{18} , h_{28} и h_{44} . Видно, что эти зависимости линейны и описываются прямыми с близкими наклонами. Больше того, точки, соответствующие пикам с разными массовыми числами, хорошо укладываются на одну прямую $\lg h_i(1/T)$. Энергия активации, определенная по наклону этой прямой, оказалась равной также $\sim 38 \text{ ккал/моль}$, что хорошо коррелирует не только с энергией активации термического распада НЦ, определенной по скорости выхода NO_2 , но и с величиной E , определенной нами ранее [14] с помощью вакуумных весов, а также с величиной энергии распада низкомолекулярных нитроэфиров [15].

Приведенные опытные данные показывают, что НЦ является таким полимером, в котором «валовая» энергия активации процесса термического распада определяется в основном энергией активации акта инициирования этого процесса (отрывом групп NO_2) и практически не зависит от вторичных реакций.

Состав летучих продуктов, образующихся при механическом разрушении НЦ. На рис. 5 представлены характерные масс-спектры летучих продуктов, образующихся при механическом разрушении НЦ. Спектр *a* получен при разрыве образца НЦ в масс-спектрометре, а спектр *b* — при разрушении НЦ с помощью вращающейся в вакууме фрезы. Для удобства сравнения со спектрами термораспада НЦ в спектрах на рис. 5 за 100% принята высота пика с массовым числом 30, как и в спектрах на рис. 2.

Сравнение масс-спектров летучих продуктов, образующихся при термораспаде НЦ (рис. 2) и при ее механическом разрушении (рис. 5) показывает, что хотя эти спектры и содержат пики с одинаковыми массовыми числами, все же между ними наблюдается существенное различие в соотношении интенсивностей. Если в масс-спектрах продуктов термораспада главным является пик h_{30} , то в случае механического разрушения им является уже пик h_{28} . Интенсивность же пика h_{30} становится соизмеримой с интенсивностью h_{28} , который является главным в масс-спектре муравьиного альдегида. Учитывая вклад муравьиного альдегида в интенсивность пика h_{30} , мы приходим к выводу, что на долю окислов азота в спектрах продуктов, образующихся при механическом разрушении НЦ (рис. 5), приходится всего $\sim \frac{1}{3}$ от указанной интенсивности h_{30} , т. е. совсем мало по сравнению со спектрами продуктов, образующихся в процессе термического распада (рис. 2).

Различие масс-спектров продуктов термического распада и механического разрушения НЦ свидетельствует о различии механизмов этих двух процессов. По-видимому, начальным элементарным актом механического разрушения НЦ является разрыв глюкозидной связи 1—4 или какой-либо связи внутри «дефектных» разомкнутых глюкопиранозных звеньев НЦ [16]. Такое предположение о начальном акте механического разрушения НЦ основано еще и на известных литературных данных о механическом разрушении полимеров с помощью анализа методом ЭПР свободно-радикальных продуктов разрушения [17, 18]. Согласно этим данным, начальным актом механического разрушения полимеров является разрыв химических связей в основных цепях макромолекул.

Помимо существенного различия спектров на рис. 2 и рис. 5, можно еще обратить внимание и на сравнительно небольшое различие в спектрах продуктов, образующихся при разрыве образцов НЦ и при их фрезеровании. При фрезеровании пики 15 и 16 а.е.м. оказываются больше, чем при разрыве образцов НЦ. Для выяснения причин различий спектров *a* и *b* на рис. 5 требуются дальнейшие исследования.

Хотя на основании полученных данных нельзя еще предложить за конченной схемы механо-химических превращений НЦ при разрушении и хотя реакции термического разложения НЦ во всех деталях тоже еще не изучены, основной вывод, важный для данной работы, все же ясен: начальные элементарные акты процессов механического разрушения и термического распада НЦ действительно различны. Термическое разложение НЦ начинается с разрыва связи $\text{RO}-\text{NO}_2$, а механическое разрушение — либо с разрыва глюкозидных связей 1—4, либо с разрыва каких-то связей внутри дефектных разомкнутых глюкопиранозных звеньев. В результате этого различия элементарных актов инициирования обнаруживается и различие масс-спектров продуктов, образующихся при последующих превращениях НЦ.

Вместе с тем масс-спектрометрические исследования подтвердили тот факт, что энергия активации процесса термического распада НЦ совпа-

дает по величине с энергией активации механического разрушения и равна примерно 38 ккал/моль, независимо от того, по кинетике образования какого из компонентов газа, содержащихся в продуктах термораспада НЦ, она определяется. В этом отношении значения энергий активации процесса термораспада НЦ, полученные с помощью масс-спектрометра по кинетике выхода отдельных компонентов, не отличаются от значения энергии активации, определенной по потере в весе $\Delta w/w(t)$ с помощью вакуумных весов в [14]. Для других полимеров, например, для полистирола [19], энергии активации, определенные по кинетике образования отдельных компонентов летучих продуктов, различаются. Такого различия можно было ожидать, в принципе, и для НЦ.

Таким образом, несмотря на различие путей распада макромолекул НЦ при механическом разрушении и при термической деструкции, энергии активации этих сложных процессов в пределах ошибок опытов оказываются равными. Такое совпадение значений U_0 и E для НЦ не означает, конечно, что и для других полимеров, в которых акты иницирования в процессах механической и термической деструкции различаются (таких, например, как полиакрилонитрил (ПАН) или поливинилхлорид (ПВХ), энергии активации U_0 и E тоже будут равны. Целесообразно поэтому в дальнейшем сопоставить величины U_0 и E для таких полимеров, как ПАН и ПВХ.

Выводы

1. С помощью времяпролетного масс-спектрометра исследован состав продуктов термического разложения нитратцеллюлозы (НЦ) в вакууме и кинетика их образования. Энергии активации процесса термического распада НЦ, определенные по скорости образования каждого компонента в отдельности, в пределах ошибки опыта совпадают и равны 38 ккал/моль.

2. Исследованы механо-химические превращения НЦ в вакууме. Показано, что масс-спектры продуктов, образующихся в процессе механического разрушения, отличаются от масс-спектров продуктов термического распада НЦ сравнительно малой высотой пика h_{30} , характеризующего наличие окислов азота.

3. Показано, что, хотя энергии активации механического разрушения и термического разложения НЦ в пределах ошибки опыта совпадают, однако начальные элементарные акты этих процессов различны. Для других полимеров в подобных случаях такого совпадения энергий активации может, по-видимому, и не наблюдаться.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
30 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Амелин, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Механика полимеров, 1967, 80.
2. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
3. R. Robertson, S. S. Napper, J. Chem. Soc., 91, 764, 1907; К. К. Андреев, Б. С. Самсонов, Сб. Теория взрывчатых веществ, изд-во «Высшая школа», 1967, стр. 7.
4. В. А. Мальцевский, В. Р. Регель, М. Г. Фальковский, Высокомолек. соед., Б13, 119, 1971.
5. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., 8, 834, 1966.
6. Н. И. Ионов, Б. А. Мамырин, Ж. теорет. физики, 23, 2101, 1953; Е. И. Агашев, Диссертация, 1956.
7. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Физика твердого тела, 8, 2364, 1966.
8. Т. М. Муинов, Б. И. Нарзулайев, А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, Высокомолек. соед., Б11, 771, 1969.
9. Index of mass spectral data, Published by the American Society for Testing and Materials, ASTM Special Technical Publication, N 356, 1963.

10. О. П. Коробейников, Успехи химии, 38, 2113, 1969.
 11. By F. Shafizadeh, M. L. Wolfrom, P. McWain, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1221, 1959.
 12. Y. Ogata, H. Fezuka, Y. Sawaki, Tetrahedron, 23, 1007, 1967.
 13. Б. Г. Ясицкий, А. П. Зайцев, Ж. органич. химии, 2, 1022, 1966.
 14. Г. Е. Корнилова, Б. А. Лурье, Б. С. Светлов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 62, 62.
 15. Б. А. Лурье, Б. С. Светлов, Сб. Теория взрывчатых веществ, изд-во «Высшая школа», 1967, стр. 40.
 16. В. И. Иванов, З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 646.
 17. В. А. Закревский, Э. Э. Томашевский, В. В. Баптизманский, Физика твердого тела, 9, 1434, 1967.
 18. А. Н. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., A9, 525, 1967.
 19. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., A11, 1926, 1969.
-

**MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF THE RELATIONSHIP
BETWEEN MECHANICAL DESTRUCTION AND THERMAL
DEGRADATION OF NITROCELLULOSE**

*V. A. Malchevskii, O. F. Pozdnyakov, V. R. Regel',
M. G. Falkovskii*

Summary

The investigation of volatile products formed during thermal degradation and mechanical destruction of nitrocellulose by means of a time-transient mass-spectrometer has shown the initial elementary acts of these processes to be different. There is good agreement however between the activation energies of thermal degradation and mechanical destruction of nitrocellulose.
